

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Al6

001647637

WPI Acc No: 1976-82085X/197644

**Catalyst for cleaning exhaust gas from vehicles - comprises platinum, rhodium and cerium on refractory carrier**

Patent Assignee: NISSAN MOTOR CO LTD (NSMO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51104491	A	19760916				197644 B
JP 83020307	B	19830422				198320

Priority Applications (No Type Date): JP 7530384 A 19750313

Abstract (Basic): JP 51104491 A

A catalyst for reducing efficiently the contents of NOx, hydrocarbon (HC) and CO in exhaust gas from esp. automobiles, comprises supporting a catalyst component consisting of platinum rhodium and cerium on refractory carrier. As the refractory carrier, gamma-alumina is pref., used in the form of pellet or honeycomb. The carrier is impregnated with a soln. contg. the catalyst component dissolved, if necessary exposed to H2S stream, dried and fired for 3 hrs. at 550 degrees C in hydrogen stream. Simultaneous removal of NOx, HC and CO is carried out by treating the exhaust gas with controlling the ratio of reductive component (CO, H2 and HC) to oxidative component (NO and O2) in the range of 0.95-1.05.

Title Terms: CATALYST; CLEAN; EXHAUST; GAS; VEHICLE; COMPRISE; PLATINUM; RHODIUM; CERIUM; REFRACTORY; CARRY

Derwent Class: E36; H06; J01; S03

International Patent Class (Additional): B01D-053/34; B01J-023/40;

C01B-031/02; G01N-003/15

File Segment: CPI; EPI

## ⑬特許公報(B2) 昭58-20307

⑫Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和58年(1983)4月22日

B 01 J 23/56

7624-4G

B 01 D 53/36

7404-4D

発明の数 1

(全4頁)

1

2

## ⑮車輛排出ガス浄化用触媒

⑯特 願 昭50-30384

⑰出 願 昭50(1975)3月13日

⑱公 開 昭51-104491

⑲昭51(1976)9月16日

⑳発 明 者 田口道一

船橋市習志野台2丁目68-2

㉑発 明 者 船引国生

横浜市磯子区汐見台2-7

㉒発 明 者 川越栄

横浜市神奈川区羽沢町318

㉓発 明 者 久保棟幸

横須賀市追浜東町3-68

㉔出 願 人 日産自動車株式会社

横浜市神奈川区宝町2番地

㉕代 理 人 弁理士 杉村暁秀

外1名

(公害防止関連技術)

## ㉖引用文献

特 開 昭49-90695(JP,A)

特 開 昭51-101780(JP,A)

## ㉗特許請求の範囲

1 白金、ロジウムおよびセリウムから成る組成物を耐火性担体に担持させたことを特徴とする車輛排出ガス浄化用触媒。

## 発明の詳細な説明

本発明は車輛の機関等、特に自動車の機関から排出される排気ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を効率よく低減させる車輛排気ガス浄化用触媒に関するものである。

近年自動車をはじめとする内燃機関から排出される $\text{NO}_x$ 、HCおよびCO等の有害ガスは大気を汚染し、光化学スモッグ等の原因となり、人体等に与える影響は大きく、有害排出ガスの低減は緊急の課題である。

このため各種の対策が提案され、例えば自動車においては機関を改良して排出ガスを浄化しようとする方法と、触媒により排出ガスを浄化しようとする方法とがある。

- 5 自動車の排気ガスはガソリンと空気との混合気が機関の燃焼室内で燃焼することによつて発生するが、この際の空燃比と排気特性との関係は添付図面に示す通りである。図面から明らかな様に、HCおよびCOの生成と $\text{NO}_x$ の生成との間には
- 10 特異な関係がみられ、HCおよびCOの濃度が下がる様な燃焼にする場合には逆に $\text{NO}_x$ 濃度は高くなるという相反する現象を示し、有害3成分を同時に低減することは著しい困難を伴うものである。この様な条件下で現在までの触媒開発の流れ
- 15 は、通称デュアルベツト触媒システムと呼ばれている。還元触媒と酸化触媒を組合せた2段処理方式が主である。この方式によると排気ガスを先ず還元触媒において酸素不足のもとで $\text{NO}_x$ を還元した後空気を供給してから酸化触媒床において
- 20 HCおよびCOの酸化を行なわせる。特に還元触媒は使用温度が600~900℃と著しく高く耐久性が問題である上に、場合によつては多量のアンモニア( $\text{NH}_3$ )が生成し、この $\text{NH}_3$ が酸化触媒を通過した後、 $\text{NO}_x$ に再酸化されるという問題点を含んでいる。

一方これまで排気ガス中の酸素が不足している場合に $\text{NO}_x$ の浄化に効率が良く、また排出ガス中に十分酸素がある場合には、HCおよびCOの除去に効果を発揮する触媒は開発されている。しかしながら従来の触媒は上記条件外では効率が悪いという欠点があり、 $\text{NO}_x$ を除去するには排出ガス中の酸素量が比較的多く、HCおよびCOを除去するには排出ガス中の酸素量が比較的少ない状態、すなわち排出ガス中の酸化性物質と還元性物質の比がほぼ等しい状態において、効率良く $\text{NO}_x$ 、HCおよびCOを除去できる触媒は無く、排出ガスを単一触媒で除去することはできなかつ

3

たため上述のようにデュアルベツト触媒システムが用いられていた。

本発明者等はいかかる現況に鑑み単一触媒床で酸化し、還元を同時に行ない排出ガスを無害化処理すべく種々研究の結果、白金、ロジウムおよびセリウムからなる組成物を耐火性担体に担持させて成る触媒を用いることによりNO<sub>x</sub>、HCおよびCOを同時に効果良く無害化できることを見出し、本発明を達成するに至つた。

本発明の触媒は、上述のように高温下における酸化、中性および還元性雰囲気中で安定な性質を有するセラミック質の耐火性担体に白金、ロジウムおよびセリウムを担持させたもので、特に上記セラミック質としてはγ-アルミナが適しており、その形状はペレットおよびハニカム等がある。

なお白金、ロジウムおよびセリウムをペレットまたはハニカム状担体に担持させる方法は種々あるが、一例を挙げて次に説明する。

ペレット触媒の製造方法としては、まず所定量の触媒用試薬をペレット量の2倍量の水に溶解する。かかる溶液にペレット担体を常温あるいは50℃位までの温度に加温した状態で約1時間含浸する。担体を溶液から引き上げ乾燥した後、水素雰囲気中で550℃で3時間焼成する。

ハニカム形触媒においては、まず30%のアルミナ分を含むアルミナゾル3重量部、γ-アルミナ1重量部、その他珪酸塩少量からなるアルミナコーティング組成物をボールミルに入れ、常温で2時間組成物中の固形物を粉砕する。次いでアルミナあるいはコーティエライト等からなるハニカム担体に、上記操作により得られたコーティング液を流しかけてから、常温で約1日乾燥した後650℃で3時間焼成する。かかるハニカム担体を、所定量の触媒金属を溶解した溶液に含浸し、所要に応じて硫化水素気流中に晒してから乾燥して常温で24時間乾燥する。このように処理した後触媒金属が付着した担体を水素中550℃の温度で3時間焼成して完成触媒とする。

次に本発明を実施例および試験例により説明する。

#### 実施例 1

水2ℓに白金およびロジウムが金属として各々0.9g、セリウムが金属として0.2g存在するように各塩素化合物(即ち塩化白金酸、塩化ロジウ

4

ムおよび塩化セリウム)を溶解し、さらにγ-アルミナよりなるペレット1ℓを室温で1時間浸漬し含浸させた。しかる後処理担体を乾燥し、水素雰囲気中で550℃、3時間焼成し触媒とした。

#### 5 実施例 2

水2ℓに白金およびロジウムが金属として各々0.8g、セリウムが金属として0.4g存在するように各塩素化合物(即ち塩化白金酸、塩化ロジウムおよび塩化セリウム)を溶解し、さらにγ-アルミナよりなるペレットを室温で1時間浸漬し、含浸させた。しかる後処理担体を乾燥し、水素雰囲気中550℃で3時間焼成し触媒とした。

#### 10 実施例 3

水2ℓに白金およびロジウムが金属として各々0.6g、セリウムが金属として0.8g存在するように各塩素化合物(即ち塩化白金酸、塩化ロジウムおよび塩化セリウム)を溶解し、さらにγ-アルミナよりなるペレットを室温で1時間浸漬し、含浸させた。しかる後処理担体を乾燥し、水素雰囲気中550℃で3時間焼成し、触媒とした。

#### 15 実施例 4

水2ℓに白金およびロジウムが金属として各々0.2g、セリウムが金属として1.6g存在するように各塩素化合物(即ち塩化白金酸、塩化ロジウムおよび塩化セリウム)を溶解し、さらにγ-アルミナよりなるペレットを室温で1時間浸漬し、含浸させた。しかる後処理担体を乾燥し、水素雰囲気中550℃で3時間焼成し、触媒とした。

#### 20 試験例 1

上記実施例1~4の触媒を自動車排気ガス浄化リアクタ内に各々充填し、次のような条件で性能を評価した。

排気量2000ccのエンジンの排出ガスを空間速度毎時3000で前記リアクタに導いた。触媒入口における排出ガス温度は450℃であり、排出ガスの成分は

HC	1500	ppm
CO	0.7%	
NO	500	ppm
CO <sub>2</sub>	14%	
H <sub>2</sub>	0.5%	
O <sub>2</sub>	0.62~0.72%	
N <sub>2</sub>	残部	

であつた。尚上記排出ガス組成は酸化性物質と還

5

元性物質の割合が0.95～1.05の範囲である。

上記条件により評価した各成分の除去率を下表に示す。

除去成分 実施例	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %
1	95	100	99
2	97	100	99
3	96	100	99
4	97	100	90

尚上記実施例においては担体としてペレットを使用した、ハニカムでも同様な性能を示す。

また上記実施例の評価においては、排出ガスにおける酸化性物質と還元性物質との比を0.95～1.05の範囲で行ったが、還元性物質すなわち一酸化炭素、水素および炭化水素の量が多い状態では窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の除去は効率が良いが、逆に酸化性物質、すなわち酸素（O<sub>2</sub>）および一酸化窒素（NO）が多い状態では炭化水素および一酸化炭素の除去の効率は良くなる。従つて本発明の触媒は窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）除去専用を用いても各々高性能を示す。

#### 比較例 1

実施例1においてセリウムを入れずに白金およびロジウムだけを各々1.0g含むような水2ℓを作り、他は全く同様にして触媒とした。

#### 比較例 2

6

実施例1においてロジウムを入れずに白金1.8g、セリウム0.2gを含むような水2ℓを作り他は全く同様にして触媒とした。

#### 比較例 3

5 実施例1において白金を入れずにロジウム1.8g、セリウム0.2gを含むような水2ℓを作り他は全く同様にして触媒とした。

#### 試験例 2

上記比較例1～3の3種の触媒を試験例1と同様の条件で評価した。得た結果を次に示す。

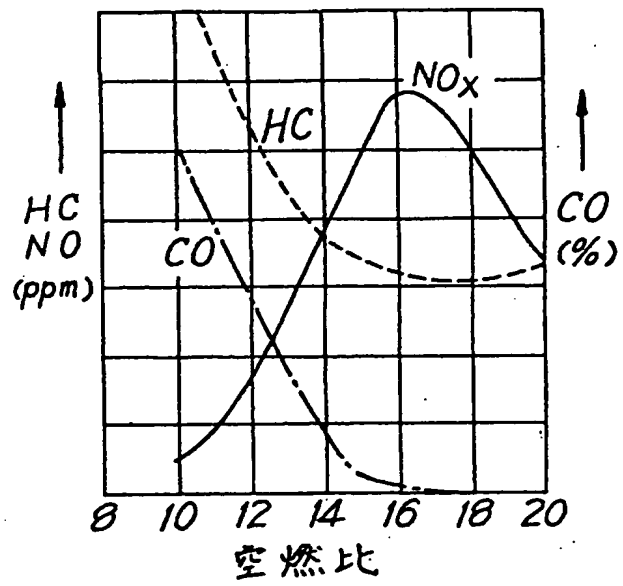
除去成分 比較例	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %
1	90	92	92
2	32	89	83
3	83	54	41

15 このように実施例の触媒は白金-ロジウム-セリウムを活性成分としたため比較例の触媒に比し明らかに性能が優れていることがわかる。

上述の如く、本発明の触媒は、窒素酸化物、一酸化炭素および炭化水素を高い効率で転換、無害化し車輦排出ガス浄化用触媒として著しい効果を有するものである。

#### 図面の簡単な説明

添付図面は空燃比と、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）との  
30 関係を示す曲線図である。



第2部門(1) 特許法第64条の規定による補正の掲載 昭61.2.28 発行

昭和50年特許願第30384号(特公昭58-20307号、昭58.4.22発行の特許公報2(1)-25(228)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1290398号

Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
B 01 J 23/56		7059-4G
B 01 D 53/36		8516-4D

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 白金、ロジウムおよびセリウムから成る組成物を耐火性担体に担持させたことを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物、炭化水素および一酸化炭素を効率よく低減させる車両排出ガス浄化用触媒。」と補正する。

昭和51年特許願第59794号(特公昭53-23252号〔JPC13(7)A21〕、昭53.7.13発行の特許公報2(1)-72(810)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1290408号

Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 02 F 3/00	CDC	6923-4D

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 チオシアン化物とフェノールを含む廃液を処理するに際し、この廃液中のアンモニア分を1000 ppm以下にした後、それを粉末活性炭50～85重量%と活性汚泥15～50重量%とを混合した混合物で処理するようにしたことを特徴とするチオシアン化物を含む廃液の処理方法。」と補正する。

2 第2欄10行「チオシアン化物」の次に「とフェノール」を挿入する。

3 第3欄41～43行「アンモニア……混合物で」を「アンモニア分を1000 ppm以下にした後、これを粉末活性炭50～85重量%と活性汚泥15～50重量%とを混合した混合物で」と補正する。

4 第4欄7行「必要量以下」の次に「すなわち1000 ppm」を挿入する。

5 第5欄4～5行「と一般的……与える」を削除する。

6 第5欄16行「ことが望ましい」を削除する。

7 第5欄28～30行「アンモニア……混合部」を「アンモニア分1000 ppm以下にした後、これを粉末活性炭50～80重量%と活性汚泥15～50重量%とを混合した混合物」と補正する。